

Int. Cl. 2:

C 07 C 53-02

C 07 C 51-46

① BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 24 07 157 A1

Offenlegungsschrift 24 07 157

①
②
③
④

Aktenzeichen: P 24 07 157.6-42
Anmeldetag: 15. 2. 74
Offenlegungstag: 11. 9. 75

⑤ Unionspriorität:
⑥ ⑦ ⑧

⑨ Bezeichnung: Verfahren zu Gewinnung von Ameisensäure

⑩ Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑪ Erfinder: Hohenschutz, Heinz, Dr., 6800 Mannheim; Strohmeyer, Max, Dr.;
Rauch, Konrad, Dr.; 6703 Limburgerhof; Hesse, Dieter, Dipl.-Ing.,
6710 Frankenthal; Kiefer, Hans, Dr., 6706 Wachenheim

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

Unser Zeichen: Ö.Z. 30 388 Bk/L

6700 Ludwigshafen, 12.2.1974

Verfahren zur Gewinnung von Ameisensäure

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung von Ameisensäure aus Methylformiat, Wasser, Methanol und Ameisensäure enthaltenden Gemischen durch Destillation in einer Kolonne.

Aus der Patentanmeldung C 9713 IVb/120 ist bereits ein Verfahren bekannt, bei dem man Reaktionsgemische, wie man sie bei der Hydrolyse von Carbonsäureestern mit Wasser erhält und die nach dem Estergleichgewicht Carbonsäureester, Alkohol, Wasser und Carbonsäure enthalten, durch Destillation in einer Kolonne unter Gewinnung der Carbonsäure aufarbeitet. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß man die Carbonsäure als eine sehr verdünnte, z.B. 20- bis 40-gewichtsprozentige wäßrige Lösung erhält. Die Entfernung von so großen Mengen Wasser zur Gewinnung von höherkonzentrierten Carbonsäuren erfordert einen erheblichen technischen Aufwand. Darüber hinaus kann das beschriebene Verfahren nicht auf Gemische, wie sie bei der Hydrolyse von Methylformiat erhalten werden, angewandt werden. Wie nämlich aus der britischen Patentschrift 1 196 085, Seite 1, Zeilen 29 ff. bekannt ist, wirkt Ameisensäure selbst als Veresterungskatalysator. Dies hat zur Folge, daß selbst bei Abwesenheit von üblichen Veresterungskatalysatoren, wie starken Mineralsäuren, bei der Destillation eine nicht unerhebliche Rückveresterung eintritt, was die Ausbeute an freier Ameisensäure erheblich beeinträchtigt.

Es war deshalb die technische Aufgabe gestellt, die Destillation von Methylformiat, Methanol, Wasser und Ameisensäure enthaltenden Hydrolysegemischen so zu gestalten, daß die Ameisensäure als Azeotrop mit Wasser anfällt und zugleich die Rückveresterung von Ameisensäure mit Methanol möglichst gering gehalten wird.



Es wurde gefunden, daß man Ameisensäure aus Methylformiat, Wasser, Methanol und Ameisensäure enthaltenden Gemischen durch Destillation in einer Kolonne vorteilhafter als bisher gewinnt, wenn man das Ausgangsgemisch in der oberen Hälfte der Destillationskolonne zuführt, oberhalb der Zuführung des Ausgangsgemisches eine Zone von 5 bis 15 theoretischen Böden aufrecht erhält, in der die Ameisensäure-Konzentration abnimmt, am Kopf der Kolonne ein Gemisch aus Wasser, Methanol und Methylformiat entnimmt, unterhalb des Zulaufs eine Zone von 10 bis 25 theoretischen Böden aufrecht erhält, in der die Ameisensäure-Konzentration zunimmt, bis die Zusammensetzung dem Azeotrop Ameisensäure/Wasser entspricht und das Azeotrop Ameisensäure/Wasser aus der Kolonne entnimmt.

Das neue Verfahren hat den Vorteil, daß die Rückveresterung von Ameisensäure im als Ausgangsstoff eingesetzten Hydrolysegemisch auf ein Minimum beschränkt wird. Ferner hat das neue Verfahren den Vorteil, daß die Ameisensäure als Azeotrop der konstanten Konzentration anfällt.

Als Ausgangsgemisch verwendet man Methylformiat, Wasser, Methanol und Ameisensäure enthaltende Gemische. In der Regel enthalten derartige Gemische 35 bis 70 Gewichtsprozent Methylformiat, 9 bis 15 Gewichtsprozent Methanol, 10 bis 30 Gewichtsprozent Wasser und 11 bis 21 Gewichtsprozent Ameisensäure. In der Technik verfährt man bevorzugt so, daß man Ausgangsgemische verwendet, die die Zusammensetzung des Estergleichgewichts haben. Ein solches Gemisch enthält z.B. 54 Gewichtsprozent Methylformiat, 16 Gewichtsprozent Wasser, 12 Gewichtsprozent Methanol und 17 Gewichtsprozent Ameisensäure. Man erhält solche Gemische durch Hydrolyse von Methylformiat mit Wasser in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie Schwefelsäure.

Die Destillation wird in einer einzigen Kolonne durchgeführt. Geeignete Kolonnen sind beispielsweise Glockenbödenkolonnen, Siebbödenkolonnen, Füllkörperkolonnen, Ventilbödenkolonnen oder Dual-Flow-Kolonnen.

Vorteilhaft haben die verwendeten Kolonnen 15 bis 40, insbesondere 20 bis 30, theoretische Böden.

Das Ausgangsgemisch führt man in die obere Hälfte der Kolonne ein, bevorzugt 7 bis 10 theoretische Böden unterhalb dem Kopf der Kolonne. Über dem Zulauf hält man eine Zone von 5 bis 15 theoretischen Böden, vorteilhaft 5 bis 12, insbesondere 7 bis 10 theoretischen Böden aufrecht, in der der Ameisensäure-Gehalt abnimmt. Am Kopf der Kolonne wird ein Gemisch aus Wasser, Methanol und Methylformiat entnommen. Das Gemisch enthält in der Regel rd. 15 Gewichtsprozent Methanol, rd. 70 Gewichtsprozent Methylformiat und rd. 15 Gewichtsprozent Wasser. Unterhalb des Zulaufs hält man eine Zone von 10 bis 25, insbesondere von 13 bis 20, theoretischen Böden ein, in der der Gehalt an Ameisensäure zunimmt, bis das Gemisch die Zusammensetzung des Azeotrops Ameisensäure/Wasser erreicht hat (75 Gewichtsprozent Ameisensäure und 25 Gewichtsprozent Wasser). An der Stelle der Kolonne, in der das Azeotrop Ameisensäure/Wasser vorliegt und die auch das Ende der Zone unterhalb des Zulaufs bedeutet, wird dieses Azeotrop, vorzugsweise dampfförmig, der Kolonne entnommen.

Vorteilhaft entnimmt man das Azeotrop Ameisensäure/Wasser nicht im Sumpf der Kolonne, sondern einige Böden, z.B. 1 bis 3 theoretische Böden, oberhalb des Sumpfes, vorzugsweise dampfförmig als Seitenstrom, während man etwa enthaltene Hochsieder in angereicherter Form im Sumpf ausschleust.

Vorteilhaft hält man bei der Destillation ein Rücklaufverhältnis von 0,5 bis 2 : 1 ein. In der Regel führt man die Destillation bei Normaldruck aus. Es ist aber auch möglich, die Destillation bei schwachem Überdruck (z.B. bis 1 atü) durchzuführen. Am Kopf der Kolonne hält man in der Regel Temperaturen von 80 bis 90°C ein, während der Sumpf der Kolonne auf 105 bis 115°C gehalten wird.

Ameisensäure, die nach dem Verfahren der Erfindung erhalten wird, kann ohne weitere Reinigung direkt als Konservierungsmittel für Grünfütter verwendet werden oder daraus nach bekannten Methoden, z.B. Extraktion, wasserfreie Ameisensäure erzeugt werden.

Das Verfahren der Erfindung sei an folgenden Beispielen veranschaulicht.

Beispiel 1

Einer unter Normaldruck betriebenen Glockenbodenkolonne mit 28 Böden (d.h. 20 theoretischen Böden) mit einem Bodenwirkungsgrad von 0,71 werden in Höhe des 19. Bodens (13. theoretischer Boden) stündlich 1 000 Teile eines Gemisches, bestehend aus 54,6 % Methylformiat, 11,9 % Methanol, 16,3 % Wasser und 17,2 % Ameisensäure aufgegeben. Am Kopf der Kolonne (80°C) nimmt man stündlich 742 Teile Destillat mit einem Gehalt von 71,0 % Methylformiat, 15,1 % Methanol und 13,9 % Wasser ab. Die gleiche Menge wird stündlich dem Kolonnenkopf als Rückfluß wieder zugeführt (Rückflußverhältnis 1 : 1). Die Ameisensäure wird der Kolonne dampfförmig zwischen dem 2. und 3. Boden entnommen. Man erhält nach Kondensation 225 Teile einer 75,1 %igen Ameisensäure. Die Rückveresterungsrate beträgt nur 1,7 %. Außer der Ameisensäure enthält der Seitenstromabzug keinerlei organische Verunreinigungen.

Sofern der Zulauf frei an Verunreinigungen ist, wird aus dem Sumpf der Kolonne (112°C) kein Produkt abgenommen. Bei Anwesenheit höher siedender Verunreinigungen können diese in angereicherter Form aus dem Sumpf der Kolonne in üblicher Weise ausgeschleust werden.

Beispiel 2

(Vergleichsbeispiel)

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, verlegt die Zulaufstelle jedoch auf den 11. Boden (8. theor. Boden). Man erhält unter sonst vollkommen analogen Versuchsbedingungen einen Kopfabzug von 801 Teilen/Stunde, bestehend aus 59,6 % Methylformiat, 11,2 % Methanol und 16,2 % Wasser. Zwischen dem 2. und 3. Boden fallen nur 175 Teile/Stunde einer 74,5 %igen Ameisensäure an. Die Rückveresterungsrate beträgt demnach 22,4 % bzw. von der im Zulauf zur Kolonne vorhandenen Ameisensäure werden nur 77,5 % (im Beispiel 1 98,3 %) als verwertbare Ameisensäure erhalten.

Beispiel 3

Einer Siebbodenkolonne mit 33 Böden mit einem Bodenwirkungsgrad von 0,65 (d.h. 21,5 theoretischen Böden) werden auf dem 19. und 20. (13. theor. Boden) stündlich 4 000 Teile eines aus 42,2 %

509837/0974

Methylformiat, 18,4 % Methanol, 21,9 % Wasser und 17,5 % Ameisensäure bestehenden Gemisches zugeführt. Vom Kopf (85°C) der Kolonne nimmt man bei einem Rückflußverhältnis von 1 : 1 stündlich 3 009 Teile Destillat, enthaltend 55,5 % Methylformiat, 21,3 % Wasser und 23,2 % Methanol ab. Die Ameisensäure wird dampfförmig zwischen dem 3. und 4. Boden in einer Menge von 901 Teilen/Stunde und einer Konzentration von 75,0 % abgezogen. Die Rückveresterungsrate beträgt nur 3,4 %. Die erhaltene Ameisensäure ist frei von Verunreinigungen und entspricht bezüglich deren Reinheit den Anforderungen des DAB 7.

Patentansprüche

2407157

1. Verfahren zur Gewinnung von Ameisensäure aus Methylformiat, Wasser, Methanol und Ameisensäure enthaltenden Gemischen durch Destillation in einer Kolonne, dadurch gekennzeichnet, daß man das Ausgangsgemisch in die obere Hälfte der Kolonne zuführt, oberhalb der Zulaufstelle des Ausgangsgemisches eine Zone von 5 bis 15 theoretischen Böden aufrecht hält, in der der Ameisensäure-Gehalt abnimmt, am Kopf der Kolonne ein Gemisch aus Wasser, Methanol und Methylformiat entnimmt, unterhalb des Zulaufs eine Zone von 10 bis 25 theoretischen Böden aufrecht erhält, in der der Ameisensäure-Gehalt zunimmt, bis die Zusammensetzung des Gemisches die des Azeotrops Ameisensäure-Wasser erreicht hat und das Azeotrop Ameisensäure/Wasser aus der Kolonne entnimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Azeotrop Ameisensäure/Wasser einige Böden oberhalb des Sumpfes der Kolonne entnimmt.

BASF Aktiengesellschaft



THIS PAGE BLANK (USPTO)